

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-346644

(43)Date of publication of application : 02.12.1992

(51)Int.Cl.

C23C 2/02

C22C 18/04

C23C 2/06

C23C 2/28

C23C 2/40

C23C 28/02

C25D 5/26

C25D 5/50

(21)Application number : 03-146541

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP.

(22)Date of filing : 23.05.1991

(72)Inventor : NISHIMURA KAZUMI

ODAJIMA TOSHIO

KISHIDA KOJI

ODA MASAHIKO

**(54) PRODUCTION OF HIGH TENSILE STRENGTH GALVANIZED STEEL SHEET AND GALANNEALED STEEL SHEET****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a method for manufacturing a high tensile strength galvanized steel sheet and a high tensile strength galvanized steel sheet, intended for remarkable improvement of the galvanizing properties of a high tensile strength steel sheet contg. Si and P for automobiles and the plating adhesion in the worked part after alloying.

**CONSTITUTION:** This is a method for manufacturing a high tensile strength galvanized steel sheet excellent in platability characterized in that the surface layer of a high tensile strength steel contg. 0.5 to 2.0% Si or furthermore compositely contg. 0.05 to 0.2% P is removed by  $\geq 0.05$   $\mu\text{m}$ , and after that, an Ni preplating layer is applied by 0.2 to 2g/m<sup>2</sup>, rapid heating is executed to 430 to 500° C at a temp. rising rate of  $\geq 30^\circ$  C/s and, subsequently, hot-dip plating is executed in a Zn plating bath contg. 0.05 to 0.25% Al and the of a high tensile strength galvanized steel sheet excellent in plating adhesion in the worked part characterized in that, after wiping, the steel sheet is subjected to alloying heat treatment in the temp. range of 470 to 550° C for 10 to 40sec.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-346644

(43) 公開日 平成4年(1992)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 2/02		9270-4K		
C 2 2 C 18/04		8825-4K		
C 2 3 C 2/06		9270-4K		
2/28		9270-4K		
2/40				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-146541	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 5 月 23 日	(72) 発明者	西村 一実 兵庫県姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(72) 発明者	小田島 壽男 兵庫県姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(72) 発明者	岸田 宏司 兵庫県姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 彊 (外 1 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高張力熔融亜鉛めつき鋼板および合金化熔融亜鉛めつき鋼板の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、自動車用途の S i、P を含有する高張力鋼板の熔融亜鉛めつき性、合金化後の加工部のめつき密着性を飛躍的に向上させることを目的とする高張力熔融亜鉛めつき鋼板および高張力合金化熔融亜鉛めつき鋼板の製造方法。

【構成】 S i を 0.5 ~ 2.0 % 含有するか、さらに P を 0.05 ~ 0.2 % 複合で含有する高張力鋼板の表面層を 0.05 μm 以上除去したのち、N i プレめつき層を 0.2 ~ 2 g / m<sup>2</sup> めつきし板温 430 ~ 500℃ に 30℃ / s 以上の昇温速度で急速加熱を行ったのち A l 0.05 ~ 0.25 % 含有する Z n めつき浴中で熔融めつきすることを特徴とするめつき性に優れた高張力熔融亜鉛めつき鋼板およびワイピング後 470 ~ 550℃ の温度範囲で 10 ~ 40 秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめつき密着性に優れた高張力合金化熔融亜鉛めつき鋼板の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siを0.5～2.0%含有するか、さらにPを0.05～0.2%複合で含有する高張力鋼板の表面層を0.05 $\mu$ m以上除去したのち、Niを0.2～2g/m<sup>2</sup>めっきし、非酸化雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAl0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で溶融めっきすることを特徴とするめっき性に優れた高張力溶融Znめっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 Siを0.5～2.0%含有するか、さらにPを0.05～0.2%複合で含有する高張力鋼板の表面層を0.05 $\mu$ m以上除去したのち、Niを0.2～2g/m<sup>2</sup>めっきし、非酸化雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAl0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で溶融めっきし、ワイピング後、470～550℃で10～40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融Znめっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高張力溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、自動車の軽量化対策の一環として、ボディーの内板あるいは下回り部品、足回り部品等への45～80kg/mm<sup>2</sup>クラスの高張力鋼板適用への期待が高まりつつある。これらの鋼板には、耐食性の観点から、溶融Znめっきを施すか、あるいは溶融Znめっき後合金化処理した合金化溶融Znめっきを施して使用される必要があるが、これらの高張力鋼板には、Siが0.5～2%含有するか、さらにPが0.05～0.2%複合で含有されているため、従来のゼンジマータイプの溶融Znめっき法においては、鋼板表面が酸化膜を有しやすいためめっきを生じたり、また、粒界が強化されやすく合金化が進行しにくいことやめっき層中の合金層が局部的に異常発達するなどの問題があり、未だ実用化されていないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これに対して、本発明者らが特願平02-271957号で提案中のブレNiめっき、急速低温加熱を利用した溶融Znめっき法は、優れた方法であり、通常の鋼板は勿論のこと、Siを0.5～2%含有するか、さらにPを0.05～0.2%含有する本高張力鋼板に適用した場合にも溶融Znめっき性は大幅に改善され、結果として合金化溶融Znめっき性も改善されるが、局部的にSi濃縮層あるいはSi酸化層の厚い部分においては、ブレNiめっきが局部的にめっき（ピンホール）を生じやすく、その部分に

2

おいては溶融Znめっきの局部めっきが生じ、また、Znと地鉄との反応性が阻害されるためめっき密着性が劣化するため、この鋼種に関しては、さらに、改良の余地を残していた。そこで、本発明者らは、種々検討したところ、本組成範囲の高張力鋼板の表面を機械的な研磨、ショットブラスト、電解研磨、酸洗等の方法により0.05 $\mu$ m以上除去した後にブレNiめっきを施しそれを急速で低温加熱し、溶融Znめっきを行うことによりめっき濡れ性の優れた溶融Znめっき鋼板を得ることに成功した。また、さらに、溶融Znめっき後、合金化処理することにより、合金化速度が著しく向上した均一な合金層を有する加工性に優れた合金化溶融Znめっき鋼板を得ることに成功した。本発明は上記のように高張力鋼板を用いためっき密着性に優れた高張力溶融Znめっき鋼板および合金化溶融Znめっき鋼板の製造方法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、Siを0.5～2%含有するか、さらにPを0.05～0.2%を複合で含有する高張力鋼板の表面をサンドペーパー研磨、ブラシ研磨、ショットブラスト、電解研磨、酸洗などの種々の方法で除去し、Niめっきを施し、H<sub>2</sub>3%+N<sub>2</sub>雰囲気中で加熱速度を変化させて加熱を行い溶融Znめっきを施し、溶融Znめっき性を調査した。また、さらに450～550℃の範囲内で合金化処理を行って合金化溶融めっき鋼板を作成し、その性能および構造も調査した。鋼板表面を0.05 $\mu$ m以上除去すれば、溶融Znのめっきがなくなり、めっき密着性が良好となり、合金化速度も、表層を除去しない場合よりは速くなり、また、外観、めっき層組織共に均一であることを見出した。このNiブレめっき前の表面層の除去が、本発明の製造法の第一のポイントである。一方、本発明者らが先に公開した特願平02-271957号でも示した通り、ブレNiめっき処理を施した後の加熱温度および昇温速度も重要であり、急速加熱でなるべく低温加熱であることが必須条件である。通常の低速高温加熱では、特に、本発明の高Si鋼板あるいはSiとPを複合で含有した鋼板においては、鋼板表面（めっき層と地鉄界面）へのSi、P等の拡散による濃縮および鋼板表面の酸化膜が発達しやすく、溶融Znめっき性が悪くて、合金化が進行しにくかった。また、低速、高温加熱の場合においては、ブレNi層が加熱中に地鉄中に拡散してしまい、溶融Znめっき後、合金化処理後のめっき層の均一性、加工部の密着性が向上しなかった。従って、ブレめっき後の加熱温度をできるかぎり低温にし、また昇温速度を上げることによって鋼板表面の活性度を保った状態で溶融めっきおよび合金化処理を行うことが製造上の第2のポイントである。従って、高張力鋼板の表面を0.05 $\mu$ m以上除去し、Niブレめっきを行ったのち、そのまま非酸化雰囲気中で加熱温度430～50

3

0℃に30℃/sec以上の昇温速度で急速加熱を行い、所定の条件下で熔融Znめっきを行った場合にめっき性に優れた熔融Znめっき鋼板が得られた。さらに、熔融めっき後、所定の条件下で合金化処理を行った場合にのみ、表面外観、加工部のめっき密着性共に優れた、合金化熔融Znめっき鋼板が得られることも見出し、下記の本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、Siを0.5～2.0%含有するか、さらにPを0.05～0.2%複合で含有する高張力鋼板の表面層を0.05μm以上除去したのち、Niを0.2～2g/m<sup>2</sup>めっきし、直ちに非酸化雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAl0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で熔融めっきすることを特徴とするめっき性に優れた高張力熔融Znめっき鋼板の製造方法およびSiを0.5～2.0%含有するか、さらにP0.05～0.2%複合で含有する高張力鋼板の表面層を0.05μm以上除去したのち、Niプレめっき層を0.2～2g/m<sup>2</sup>めっきし、直ちに非酸化雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAl0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で熔融めっきし、ワイピング後、直ちに470～550℃で10～40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化熔融Znめっき鋼板の製造方法。なお、本発明でいう非酸化性雰囲気とは、無酸化雰囲気（例えばH<sub>2</sub>3%+N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>数10ppm）、あるいは還元性雰囲気（例

4

えばH<sub>2</sub>15%+N<sub>2</sub>雰囲気）のことである。

【0006】以下、図面を用いて本発明について詳細に説明する。図1は、鋼板表面の除去量（除去厚み）と熔融Znめっき性の関係を示した図である。また、図2は鋼板表面の除去量と合金化度の関係を示した図である。さらに図3は除去量と合金化処理後の加工部のめっき密着性との関係を示した図である。図1～図3は、Si1.2%の高張力鋼板（1.6mm）の表面層のサンドペーパー研磨による除去量を変化させ、Niめっきを0.5g/m<sup>2</sup>施した後、板温450℃まで70℃/sの昇温速度でO<sub>2</sub>60ppmのH<sub>2</sub>3%+N<sub>2</sub>の雰囲気中で板温450℃まで昇温を行い直ちにAl0.15%含有する450℃のZnめっき浴中で3秒間熔融めっきし、熔融Znめっき鋼板を製造し、熔融Znめっき性は不めっきの度合、ボールインパクト試験によるめっき密着性試験（5段階で1が最良）を総合して4ランク評価したものである。また、めっき後さらにワイピング後直ちに20℃/sで昇温し500℃で15秒合金化加熱処理を行って合金化熔融Znめっき鋼板も作成し、合金化度は、外観およびめっき層中のFe含有率を総合して4ランク評価した。熔融Znめっき性、合金化度共にBランク以上を合格とした。また、合金化熔融Znめっき鋼板については、加工部のめっき密着性として、25mmカップ絞り試験を行い、テープテストによる黒化度を調べた。評価は、各々5段階で評価した。評価基準は次の通りである。

【0007】評価基準は次の通りである。

#### 1) 熔融Znめっき性

評 点	熔融めっき性	
	不めっきの度合	めっき密着性 (B. I 評点)
A	無し	1 (最良)
B	無し	2
C	一部不めっき	3
D	大部分不めっき	4-5

5

## 2) 合金化度

評 点	合金化度
	外 観      Fe%
A	均一      10~12%
B	ほぼ均一      8~10%
C	不均一      5~8%
D	不均一      5%未満

## 3) 合金化後の加工部のめっき密着性

## テープテスト黒化度

評 点	(%)
5.....	0~10
4.....	10~20未満
3.....	20~30未満
2.....	30~40未満
1.....	40以上

(\*評価3以上が合格)

【0008】図1から図3より、除去量が $0.05\mu\text{m}$ 以上の場合に溶解めっき性、合金化性および加工部のめっき密着性共に飛躍的に良好となることが明白である。また、研磨なしの場合であってもプレNiめっき無しの場合よりも、プレNiめっき有りの場合の方がより良好となることも明白である。この結果は、鋼中のSiを0.5~2.0%の範囲で変化させても、あるいはSiにP0.05~0.2%を複合で添加しても同様であった。なお、ここでは、鋼板表面層の除去方法としてサンドペーパー研磨の場合のみについて示したが、ブラシ研磨、ショットブラスト、電解研磨、酸洗による結果も同様であった。図4は、前処理加熱板温と合金化処理後の加工部のめっき密着性の関係を示した図である。図4は、Si1.2%の高張力鋼板(1.6mm)の表面をサンドペーパーで $1\mu\text{m}$ 研磨し、Niめっき層を $0.5\text{g}/\text{m}^2$ めっき後、 $\text{O}_2$ 60ppmの $\text{H}_2$ 3%+ $\text{N}_2$ の雰囲気中で $420\sim 700^\circ\text{C}$ のそれぞれの板温まで $70^\circ\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で加熱を行い直ちに、Al0.15%含有する $450^\circ\text{C}$ のZnめっき浴中で3秒間溶解めっきし、ワイピング直上で $20^\circ\text{C}/\text{s}$ で昇温し $500^\circ\text{C}$ で15秒合金化加熱処理を行って合金化溶解Znめっき鋼板を作成し、加工部のめっき密着性を調査した結果を示した。この図より、溶解めっき前の加熱板温が $430\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で加工部のめっき密着性が良好である合金化溶解Znめっき鋼板が得られることは明らかである。 $500^\circ\text{C}$ を超えると加工部のめっき密着性が劣化し、また、 $430^\circ\text{C}$ 未満では溶解めっきの際に不めっきを生じやすい。この結果は、鋼中のSiを0.5~2.0%の範囲で変化させても、SiにP0.05~0.2%複合で含有させても同様であった。また、図5にNiめっき後の前処理加熱速度と合金化処理後のめっき密着性の関係を示す。図5はSi1.2%の高張力鋼板(1.6mm)表面をサンドペーパーで $1\mu\text{m}$ 研磨したのち、Niを $0.5\text{g}/\text{m}^2$ めっき後、 $\text{O}_2$ 60ppmの $\text{H}_2$ 3%の

6

雰囲気中で板温 $450^\circ\text{C}$ まで昇温速度を変化させて加熱したのち、直ちにAl0.15%含有する $450^\circ\text{C}$ のZnめっき浴中で3秒間溶解めっきし、ワイピング直上で $20^\circ\text{C}/\text{s}$ で昇温し、 $500^\circ\text{C}$ で15秒合金化加熱処理を行って合金化溶解Znめっき鋼板を作成し、加工部のめっき密着性を調査した結果を示した。本発明の昇温速度範囲 $30^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上で急速加熱を行った場合に、加工部のめっき密着性が良好であることは図4から明白である。昇温速度が $30^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満の場合には密着性が劣化する。この結果も鋼中Si0.5~2.0%の範囲で変化させてもSiにさらにPを0.05~0.2%複合で含有させた高張力鋼板についても同様であった。以上の結果は、Znめっき浴のみの場合について説明したが、さらにめっき浴中に合金元素としてNi、Sb、Pbを単独あるいは複合で0.2%以下微量に含有した合金化溶解Znめっき鋼板の場合にも結果は同様であった。これらの結果より、本発明においては、鋼板の表面を一定厚み以上除去すること、プレNiめっきを施すこと、およびその後の加熱温度が低温で昇温速度が速いことが、外観、加工部のめっき密着性優れた溶解Znめっき鋼板および合金化溶解Znめっき鋼板を製造する上での大きなポイントである。

【0009】なお、急速加熱の方法については、特に限定しないが、鋼板を直接通電加熱する方法、誘導加熱方式など種々の方法が適用できる。プレNiめっき層を施す場合において、プレNiめっきの付着量を $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上としたのは、これ以上でNiによる溶解Znめっき性、合金化反応の向上効果が認められたためである。また、 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 未満では、Ni無しの場合とほぼ同等である。上限を $2\text{g}/\text{m}^2$ としたのは、これを超えるとNiとAlが結合しやすく地鉄界面のバリエーであるFe-Zn-Al系の3元合金層ができにくいため、Fe-Zn合金層が発達しやすいため密着性がわるくなることと、また、一方、Ni-Znの合金層も発達しやすく、密着性がわるくなることを考慮したためである。また、浴中Al量の下限を0.05%としたのは、これ未満だと合金化処理時において、合金化が進み過ぎ、地鉄界面に $\Gamma$ 相が生成しすぎ、合金層のめっき密着性、加工部の耐赤錆性が向上しないためである。また、浴中Alの上限を0.25%としたのはAlが0.25%を超えると、めっき時においてNi-Al-Zn以外にFe-Al-Zn系バリエー層が形成され易く、合金化処理時において合金化が進まないためである。合金化処理温度は $470\sim 550^\circ\text{C}$ が最適である。 $470^\circ\text{C}$ 未満では合金化が進みにくく、 $550^\circ\text{C}$ を超えると合金化が進みすぎ、地鉄界面に $\Gamma$ 相が発達しやすくなり、めっき密着性が劣化する。合金化時間については、合金化温度とのバランスで決まるが、 $10\sim 40$ 秒の範囲が適当である。 $10$ 秒未満では合金化が進みにくく $40$ 秒を超えると合金化が進みすぎ、 $\Gamma$ 相が発達しやすくなり、め

つき密着性、耐赤錆性が劣化する。めっき付着量については特に制約は設けないが、耐蝕性の観点から、 $10\text{ g/m}^2$ 以上、加工性の観点からすると $150\text{ g/m}^2$ 以下であることが望ましい。なお、浴温については、Zn浴であっても、Znに微量に合金元素を含有した場合であっても、通常の $430\sim 500^\circ\text{C}$ の条件が使用できる。下地の高張力鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板ともに使用できる。

#### 【0010】

【作用】このように高張力鋼板の合金化過程において、表面層除去の影響が大である理由については、未だ明白ではないが、熱延、酸洗、焼鈍工程において生成された鋼板表面のSi、P等の濃縮層および酸化層が除去され、表面が活性化されることが考えられる。さらに、その後にNiめっきを施すためNiが、地鉄表面を均一に薄い層で覆い、地鉄の酸化を防ぐと共に、地鉄自体の活性度も高く、鋼板面に活性点が均一に存在するため、熔融Znめっき時、および合金化反応時においてNiがめっき層およびめっき浴中に溶出後、直ちに反応しやすい。また、SiにPを複合で含有した高張力鋼板の場合には、Pが地鉄粒界を強化して合金化が進みにくいとされているが、表面層除去、Niめっきにより、反応の活性点が均一に分布するようになり、粒界の効果が緩和されることも考えられる。さらに、特に機械的研磨においては、残留応力、表面歪み、転位の増加等が熔融Znめっき後の合金化促進に寄与している可能性もある。それに対して、表面層除去なしの場合には、鋼板表面にSiあるいはPの濃縮層が存在し、酸化層にも覆われているため鋼板面の活性度が小であり、Niめっきを施す場合においては、Ni分布が不均一になりやすく、熔融Znめっき時めっきになりやすく地鉄の溶出が起こりにくく合金化反応も進みにくい。また、表面層除去が不十分であると地鉄表面のSi、P等に起因する酸化膜も十分に除去されず、再酸化も進みやすく、地鉄の活性度が十分ににならないことも考えられる。

【0011】次に、ブレNiめっき後の急速低温加熱の意義について説明する。本発明の製造方法で得られためっき層の構造を解析した結果を図5に模式的に示した。本発明範囲のNiブレめっき後の前処理加熱板温および昇温速度の場合には、加熱時において、ブレNi層の地鉄中への拡散は殆ど見られないのに対して、ゼンジマータイプの加熱温度 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C/s}$ 以下の場合においては加熱時においてNiがほとんど地鉄中に拡散しFe-Niの固溶体層に変化する。この加熱時におけるNiの状態の相違が、その後の熔融めっきおよび合金化処理時において、めっき層構成の差異を引き起こしているらしいことが判明した。即ち、本発明法で製造した合金化熔融Znめっき鋼板のめっき層中にはZn、Fe、Ni、Alが比較的均一に分布しており、Zn-Ni-Al-Fe系4元系合金層よりなる構

造を呈していた。また、地鉄界面の $\Gamma$ 相も $0.8\mu\text{m}$ 以内に薄く抑制されていた。詳細は未だ明らかではないが、 $\Gamma$ 相の成長が抑制されたのは、本発明の場合、加熱時にそのまま残存しているブレNi層が熔融めっき時において、Ni-Al-Zn系のバリアー層を形成していることが認められたことから、それが、合金化処理の段階において $\Gamma$ 相成長のバリアーとなるものと考えられる。加工部のめっき密着性に優れるのは、 $\Gamma$ 相の抑制によるものと考えられる。一方、本発明法では、高張力鋼板の材質上でも大きなメリットがある。熔融Znめっき前の加熱が急速低温加熱であることから、熔融Znめっき時の材質劣化が極めて小であり、原板がもともと有する強度、延性をほぼ備えた高強度、高延性の熔融Znめっき鋼板および合金化熔融Znめっき鋼板の製造が可能である。

#### 【0012】

##### 【実施例】実施例1

表2に本発明の製造方法および得られた熔融Znめっき鋼板の試料の実施例を示す。\*印が本発明以外の製造法で作成された比較材である。下地に表1に示すそれぞれの組成よりなる高張力鋼板( $1.6\text{ mm}$ )を用いた。表面層除去は、ペーパー研磨、ショットブラスト、ブラシ研磨、電解研磨、酸洗により行い、表面層除去量を変化させた。その後、ブレNiめっきを硫酸酸性浴中で電気めっきで行い、昇温速度を変化させて前処理加熱( $\text{O}_2: 60\text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2: 3\% + \text{N}_2$ 雰囲気)を行った。いずれも、浴温 $450^\circ\text{C}$ 、 $3\text{ sec}$ で熔融めっきを行い、ワイピングにより付着量を $60\text{ g/m}^2$ とした。熔融Znめっき性を前述の評価方法及び評価基準に従って評価した。No. 1~29に示す通り、表面層除去を $0.05\mu\text{m}$ 以上行い、Niブレめっき層 $0.2\sim 2\text{ g/m}^2$ 、加熱板温 $430\sim 500^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $30^\circ\text{C/sec}$ 以上で加熱後、浴中Al $0.05\sim 0.25\%$ の熔融Znめっき浴に浸漬して得られた本発明の製造条件のめっき鋼板は、熔融Znめっき性に優れる。これに比較して、地鉄の研磨量、ブレNiめっき層の付着量、加熱板温、昇温速度、浴中Al、本発明範囲を逸脱する場合(No. 30~37)、熔融Znめっき性が劣る。さらに、No. 38~40は、めっき浴中に他の合金元素を微量に含有する場合であり、この場合にも優れた性能を示した。

##### 【0013】実施例2

表3に本発明の製造方法で得られた合金化熔融Znめっき鋼板の試料の実施例を示す。\*印は本発明以外の製造法で作成された比較材である。下地に表1に示すそれぞれの組成よりなる高張力鋼板( $1.6\text{ mm}$ )を用いた。表面層除去は、ペーパー研磨、ショットブラスト、ブラシ研磨、電解研磨、酸洗により行い、表面層除去量を変化させた。その後、ブレNiめっきを硫酸酸性浴中で電気めっきで行い、昇温速度を変化させて前処理加熱( $\text{O}_2: 60\text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2: 3\% + \text{N}_2$ 雰囲気)を行った。いずれ

も、浴温450℃、3secで熔融めっきを行った。ワイピングした後、合金化加熱処理を行い、合金化熔融Znめっき鋼板を作成した。めっき付着量は60g/m<sup>2</sup>とした。合金化度、加工部のめっき密着性の評価は前述の試験法、評価基準に従って評価した。No. 1~29に示す通り、表面層除去を0.05μm以上行い、Niプレめっき層0.2~2g/m<sup>2</sup>、加熱板温430~500℃、昇温速度30℃/sec以上で加熱後、浴中Al0.05~0.25%、合金化加熱条件が470~550℃で10~40秒である本発明の製造条件で得られ\*10

表1 下地鋼板の成分

No.	C	Si	Mn	P	S	S. Al	Ti
1	0.1	0.5	1.50	0.01	0.001	0.03	0.002
2	0.1	1.23	1.50	0.01	0.001	0.03	0.002
3	0.06	1.53	1.69	0.01	0.001	0.05	
4	0.1	1.23	1.50	0.06	0.001	0.03	0.002
5	0.1	1.53	1.69	0.15	0.001	0.05	

【0015】

\*ためっき鋼板は、外観および加工部のめっき密着性に優れる。これに比較して、地鉄の研磨量、プレNiめっき層の付着量、加熱板温、昇温速度、浴中Al、合金化処理条件が本発明範囲を逸脱する場合（No. 30~42）、合金化度、加工部のめっき密着性が劣る。さらに、No. 43~45は、めっき浴中に他の合金元素を微量に含有する場合であり、この場合にも優れた性能を示した。

【0014】

【表1】

【表2A】

表2A

No.	使用 鋼種 No.	研 磨 方 法	研 磨 厚 $\mu\text{m}$	Ni め っき $\text{g/ml}$	加熱条件			溶解Zn めっき溶		溶解 Zn めっき 性
					昇温 速度 $^{\circ}\text{C/s}$	加熱 板温 $^{\circ}\text{C}$	保持 時間 s	浴中 Al%	他の 元素	
1	2	サンド ペー パ	0.05	0.5	70	450	0	0.20		B
2	"		0.1	"	"	"	"	"		A
3	"		0.15	"	"	"	"	"		A
4	"		2	"	"	"	"	"		A
5	"		1	0.2	"	"	"	"		B
6	"		"	0.8	"	"	"	"		A
7	"		"	1.2	"	"	"	"		A
8	"		"	2	"	"	"	"		A
9	"		"	0.5	30	"	"	"		A
10	"		"	"	80	"	"	"		A
11	"		"	"	70	430	"	"		A
12	"		"	"	"	480	"	"		A
13	"		"	"	"	500	"	"		A
14	"		"	"	"	450	"	0.05		A
15	"		"	"	"	"	"	0.1		A
16	"		"	"	"	"	"	0.15		A
17	"		"	"	"	"	"	0.25		A
18	3	ブラシ研磨	0.05	"	"	"	"	0.2		A
19	"	"	0.1	"	"	"	"	"		A
20	"	"	1	"	"	"	"	"		A
21	"	"	2	"	"	"	"	"		A
22	"	ジェットブラスト	0.5	0.5	70	450	"	0.20		A
23	"	電解研磨	"	"	"	"	"	"		A
24	"	酸 液	"	"	"	"	"	"		A
25	"	ブラシ研磨	"	"	"	"	"	"		A

【0016】

【表2B】

表2B

No.	使用 鋼種 No.	研 磨 方 法	研 磨 厚 $\mu\text{m}$	Ni め っき $\text{g/ml}$	加熱条件			溶解Zn めっき溶		溶解 Zn めっき 性
					昇温 速度 $^{\circ}\text{C/s}$	加熱 板温 $^{\circ}\text{C}$	保持 時間 s	浴中 Al%	他の 元素	
26	1	サンドペーパー	1	0.5	70	450	0	0.2		A
27	3	"	"	"	"	"	"	"		A
28	4	"	"	"	"	"	"	"		A
29	5	"	"	"	"	"	"	"		A
※30	2	研磨なし	"	"	"	500	"	0.15		C
※31	2	サンドペーパー	0.04	"	"	"	"	"		C
※32	2	"	1	0.1	"	"	"	"		C
※33	2	"	"	2.5	"	"	"	"		C
※34	2	"	"	0.5	25	"	"	"		C
※35	2	"	"	"	70	420	"	"		C
※36	2	"	"	"	"	510	"	"		C
※37	2	"	"	"	"	450	"	0.04		C
38	2	"	"	"	"	"	"	"	Pb(X) 0.15	A
39	2	"	"	"	"	"	"	"	Sb(X) 0.15	A
40	2	"	"	"	"	"	"	"	Ni(X) 0.03	A

(※印が比較材)

【0017】

50 【表3A】



表3A

No.	使用 銅種 No.	研 磨 方 法	研 磨 厚 μm	Ni め っき 濃 度 g/ml	加熱条件			溶媒 めっき浴		合金化処理条件			合 金 化 度	つ 加 工 工 率 の 性 め
					昇温 速度 ℃/s	加熱 温度 ℃	保持 時間 s	浴中 濃度 Al%	他の 元素	昇温 速度 ℃/s	合金 化温 度℃	時 間 s		
1	2	サ ン ド ペ ー バ ー	0.05	0.5	70	450	0	0.15		20	500	15	B	3
2	"		0.1	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5
3	"		0.15	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5
4	"		2	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5
5	"		1	0.2	"	"	"	"		"	"	"	A	4
6	"		"	0.8	"	"	"	"		"	"	"	A	5
7	"		"	1.2	"	"	"	"		"	"	"	A	6
8	"		"	2	"	"	"	"		"	"	"	A	5
9	"		"	0.5	30	"	"	"		"	"	"	A	3
10	"		"	"	90	"	"	"		"	"	"	A	5
11	"		"	"	70	430	"	"		"	"	"	A	3
12	"		"	"	"	480	"	"		"	"	"	A	5
13	"		"	"	"	500	"	"		"	"	"	A	3
14	"		"	"	"	450	"	0.05		"	"	"	A	4
15	"		"	"	"	"	"	0.1		"	"	"	A	5
16	"		"	"	"	"	"	0.2		"	"	"	A	5
17	"		"	"	"	"	"	0.25		"	"	"	B	5
18	"		"	"	"	"	"	0.15		"	470	40	B	5
19	"		"	"	"	"	"	"		"	490	30	B	5
20	"		"	"	"	"	"	"		"	520	10	A	5
21	"		"	"	"	"	"	"		"	550	10	A	4
22	"	注外 方丈	0.5	"	"	"	"	"		"	500	15	A	5
23	"	電解 研磨	"	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5
24	"	電解 研磨	"	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5
25	"	電解 研磨	"	"	"	"	"	"		"	"	"	A	5

(89年7月比較)

【表3B】

【0018】

No.	使用 鋼種	研 磨 方 法	研 磨 厚 μm	Ni め っき 量 g/d	加熱条件			溶融Zn めっき浴 溶中 Al% 他の 元素	合金化処理条件			合 金 化 度	加工 工 部 密 着 性 の 性 め
					昇温 速度 ℃/s	加熱 板温 ℃	保持 時間 s		昇温 速度 ℃/s	合金 化温 度℃	時 間 s		
26	1	ペザ	1	0.5	70	450	0	0.15	20	500	15	A	5
27	3	イン	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
28	4	パド	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
29	5	ー	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
30	2	な研 し磨	"	"	"	500	"	"	"	"	"	C	2
31	"	サ ン ド	0.04	"	"	"	"	"	"	"	"	C	2
32	"		1	0.1	"	"	"	"	"	"	"	C	2
33	"		"	2.5	"	"	"	"	"	"	"	A	2
34	"		"	0.5	25	500	"	"	"	"	"	A	2
35	"		"	"	70	420	"	"	"	"	"	A	2
36	"		"	"	"	510	"	"	"	"	"	A	2
37	"		"	"	"	650	"	0.04	"	"	"	A	2
38	"		"	"	"	"	"	0.27	"	"	"	C	5
39	"		"	"	"	"	"	0.15	"	450	"	C	5
40	"		"	"	"	"	"	"	"	500	"	A	2
41	"	研	"	"	"	"	"	"	"	550	5	C	5
42	"	磨	"	"	"	"	"	"	"	500	45	A	2
43	"	研	"	"	"	"	"	Pb 0.15	"	"	15	A	5
44	"		"	"	"	"	"	Sb 0.15	"	"	"	A	5
45	"		"	"	"	"	"	Ni 0.03	"	"	"	A	5

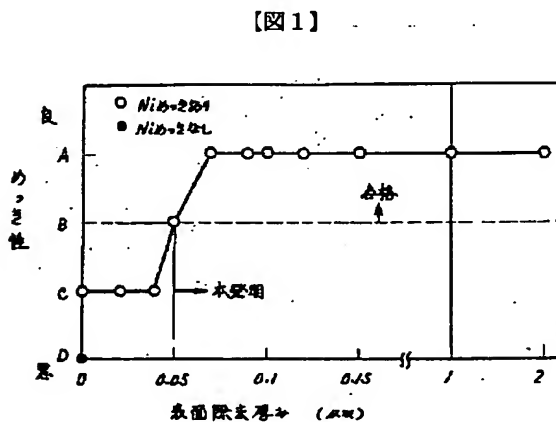
(3839が比較材)

## 【0019】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造方法によれば高張力鋼板を用いためっき性に優れた溶融Znめっき鋼板が得られ、また、合金化度、加工部のめっき密着性が従来になく優れた合金化溶融Znめっき鋼板が得られることから、その工業的意義は極めて大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】鋼板表面除去量（除去厚み）と溶融Znめっき性の関係を示した図、



【図2】鋼板表面除去量と合金化度の関係を示した図、

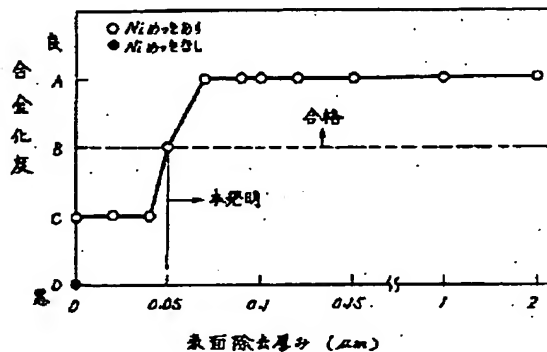
【図3】鋼板表面除去量と合金化処理後の加工部のめっき密着性との関係を示した図、

【図4】加熱速度と合金化処理後のめっき密着性の関係を示した図、

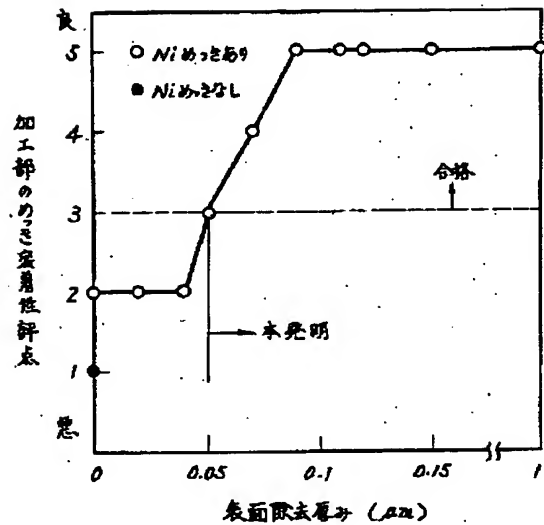
30 【図5】Niめっき後の前処理加熱速度と合金化処理後のめっき密着性の関係を示した図、

【図6】本発明のめっき層を模式的に表した図である。

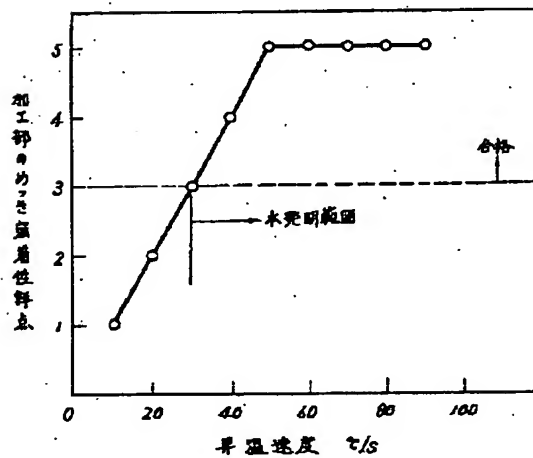
## 【図2】



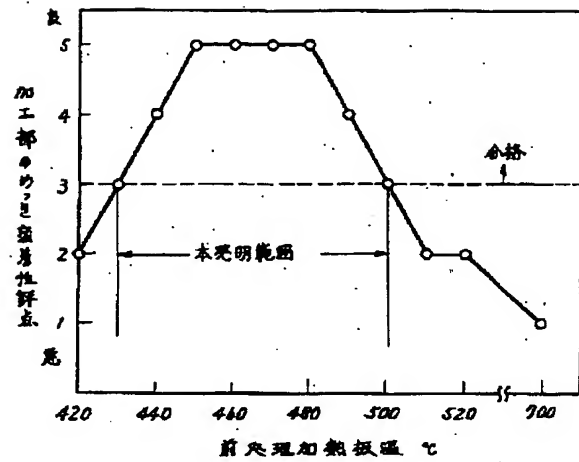
【図3】



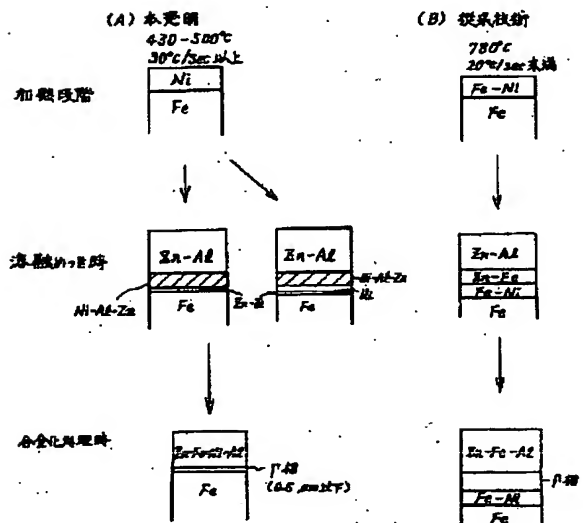
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 28/02

C 2 5 D 5/26

5/50

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7217-4K

J 6919-4K

6919-4K

(11)

特開平4-346644

(72)発明者 織田 昌彦

兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本  
製鐵株式会社広畑製鐵所内